

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08K 9/04, 9/08, 9/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/27012 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07362		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIGO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1998 (18.11.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 54 341.3 25. November 1997 (25.11.97) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): SCHILL & SELACHER (GMBH & CO.) [DE/DE]; Postfach 740 760, D-22097 Hamburg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MENTING, Karl-Hans [DE/DE]; Wilfried-Wroost-Weg 3a, D-21244 Buchholz (DE). STONE, Christopher [GB/DE]; Gilcherweg 81c, D-22393 Hamburg (DE).			
(74) Anwälte: VAN HEESCH, Helmut usw.; Uexküll & Stolberg, Beselerstrasse 4, D-22607 Hamburg (DE).			
(54) Title: MICROENCAPSULATED RUBBER ADDITIVE			
(54) Bezeichnung: MIKROVERKAPSELTES KAUTSCHUKADDITIV			
(57) Abstract			
The invention relates to a rubber additive composition containing at least one rubber additive (a). The at least one rubber additive (a) is covered with a coating material (b), forming microcapsules. The additive can be especially sulphur or another vulcanising agent, a vulcanising accelerator and/or an activator.			
(57) Zusammenfassung			
Die Erfindung betrifft eine Kautschukadditivzusammensetzung, die mindestens ein Kautschukadditiv (a) enthält, wobei das mindestens eine Additiv (a) mit Beschichtungsmaterial (b) unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist. Das Additiv kann insbesondere Schwefel oder ein anderes Vulkanisationsmittel, ein Vulkanisationsbeschleuniger und/oder Aktivator sein.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mikroverkapseltes Kautschukadditiv

Die Erfindung betrifft eine mindestens ein mikroverkapseltes Kautschukadditiv enthaltende Zusammensetzung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung bei der Herstellung von Kautschuk und Kautschukmischungen und damit erzeugte Kautschukmischungen und -produkte.

Kautschukadditive sind beispielsweise Vulkanisationschemikalien wie Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und Verzögerer sowie Beschleunigeraktivatoren.

10

Bei der Herstellung der meisten Kautschukmischungen werden beispielsweise in Bezug auf das Additiv Schwefel organische Verbindungen, die Schwefel in thermisch labiler Form enthalten, oder elementarer Schwefel verwendet, um die Polymermoleküle während 15 einer Hochtemperaturvulkanisationsstufe (normalerweise etwa 150 bis 190 °C) zu vernetzen. Der Schwefel wird in die Kautschuk-

mischung während eines Mischprozesses eingemischt, bei dem die Temperatur normalerweise 110 °C nicht überschreitet.

Schwefel existiert in verschiedenen allotropen Formen. Die in 5 der Kautschukindustrie am häufigsten verwendeten Schwefelmodifikationen sind kristallin (rhombischer oder monokliner Schwefel) und schmelzen bei 124 bzw. 129 °C. Der kristalline Schwefel ist preisgünstig. Er ist bei Mischtemperaturen von ca. 100 °C vollständig im Kautschuk löslich, zeigt aber nur begrenzte Löslichkeit 10 bei Raumtemperatur. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur hängt von dem Kautschukpolymerotyp und zu einem gewissen Teil von den weiteren vorhandenen Mischungsbestandteilen ab, liegt aber im allgemeinen in der Größenordnung von 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

15 Schwefel wird, bezogen auf das Kautschukpolymer, normalerweise in Konzentrationen von etwa 0,4 bis 5 Gew.-%, bevorzugter von 1,0 bis 4 Gew.-% und häufig im Bereich von 1,5 bis 3 Gew.-%, zu Kautschukmischungen gegeben. Ein in der Reifenindustrie sehr 20 wichtiger Kautschukmischungstyp ist der, der für die Beschichtung von stahlcordverstärkten Reifen verwendet wird. Diese Mischung enthält im allgemeinen 4 bis 5 Gew.-% Schwefel.

Aufgrund der oben beschriebenen begrenzten Löslichkeit von 25 Schwefel wird jeglicher Schwefel, der im Überschuß zu der bei Raumtemperatur löslichen Menge in der ca. 100 bis 110 °C heißen Kautschukmischung gelöst war, aus der Mischung ausgeschieden, wenn diese nach dem Vermischen oder nach Verarbeitungsschritten wie Extrudieren oder Kalandrieren abkühlt. Wenn dieser Wechsel 30 stattfindet, fällt der im Kautschuk unlöslich gewordene Schwefel aus und blüht an der Oberfläche des Kautschuks aus, d.h. er migriert an die Kautschukoberfläche. Dort bildet sich dann eine kristalline Schicht, die die natürliche Klebrigkei und Haftfähigkeit des Kautschuks zerstört, wodurch es praktisch unmöglich 35 wird, derartigen Kautschuk an anderen Kautschukkomponenten eines

- 3 -

komplexen Artikels, wie beispielsweise ein Reifen, zum Haften zu bringen.

Es ist Stand der Technik dieses Problem durch die Verwendung anderer allotroper Schwefelformen, nämlich von amorphem, unlöslichem Schwefel, zu lösen. Dieser Schwefeltyp ist bei allen Temperaturen unterhalb etwa 105°C in Kautschuk vollständig unlöslich und verhält sich somit wie ein inerter Füllstoff. Die Schwefelpartikel, die in der Kautschukmischung während des Vermischens dispergiert werden, verbleiben dort wo sie sind, wenn die Temperatur der Mischung nach dem Vermischen oder Verarbeiten absinkt, so daß die Oberflächenklebrigkeits-/haftfähigkeit der Mischung nicht nachteilig beeinflußt wird.

Amorphen, unlöslichen Schwefel weist jedoch eine Reihe gewichtiger Nachteile auf. So ist er sehr teuer, und es ist sehr schwierig, ihn gleichförmig in der Kautschukmischung zu dispergieren. Er ist zudem bei Lagerung als solcher oder in der Kautschukmischung instabil und kann sich leicht in die lösliche kristalline Form umwandeln.

Begrenzte Lagerfähigkeit ist ein Problem, das man auch von anderen bei der Vulkanisation verwendeten Kautschukadditiven kennt. Beispielsweise sind Vulkanisationschemikalien wie Schwefelsilane sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Das gleiche gilt für Vulkanisationsbeschleuniger wie Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfonamid (CBS), das maximal einige Monate gelagert werden kann.

Bei dem Versuch die genannten Nachteile zu überwinden, wird amorphen, unlöslichen Schwefel häufig in Form einer Mischung mit Ölen oder anderen Dispergierhilfsmitteln verwendet, wobei jedoch der Gehalt an unlöslichem Schwefel so niedrig wie 60 Gew.-% sein kann. Dies verteuert die Verwendung des amorphen, unlöslichen Schwefels weiter.

Die Instabilität von amorphem, unlöslichem Schwefel nimmt bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Aminen oder Verbindungen mit Aminogruppen zu. So induzieren Temperaturen über 100 °C den Start der Umwandlung in kristallinen Schwefel. Eine 5 weitere Temperatursteigerung beschleunigt die Umwandlung. Die Kautschukmischungsherstellung und -verarbeitung müssen daher genau kontrolliert werden, um diese Umwandlung zu minimieren.

Die meisten organischen Beschleuniger, die in Kautschukmischungen verwendet werden, weisen Aminogruppen auf, die die Umwandlung von amorphem, unlöslichem in kristallinen, löslichen Schwefel schon bei Raumtemperatur katalysieren. Viele in Kautschukmischungen verwendete Alterungs-/Abbauschutzmittel haben Aminogruppen oder sind Amine, die ebenfalls die Umwandlung von amorphem, unlöslichem Schwefel katalysieren. Diese Umwandlung kann selbst im Rohmateriallager stattfinden, falls amorpher, unlöslicher Schwefel in der Nähe solcher Chemikalien gelagert wird. Sie kann aber auch in der Mischung stattfinden.

20 Entsprechende Probleme hinsichtlich der Stabilität und des Verhaltens in Kautschuken, auch gegenüber Co-Additiven, und bei der Verarbeitung bestehen auch bei vielen anderen Kautschukadditiven wie z.B. Vulkanisationsbeschleunigern und Verzögerern sowie Beschleunigeraktivatoren.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Kautschukadditive in Form einer Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die zur Verwendung in Kautschuk oder Kautschukmischungen geeignet ist. Die Additive, insbesondere Vulkanisationschemikalien, sollen leicht in den Kautschuk einarbeitbar und mit dem Kautschukmaterial gut verträglich sein, eine hohe Wirksamkeit im Kautschuk oder in der Kautschukmischung zeigen und sich durch gute Verteilbarkeit in dem Kautschukmaterial auszeichnen. Die Zusammensetzungen sollen sich ferner durch Stabilität bei 30 Lagerung in der Nähe von basischen Substanzen oder im Kautschuk 35

- 5 -

bzw. Stabilität bei der Kautschukverarbeitung bei Temperaturen unterhalb etwa 130 °C auszeichnen.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung dieser Kautschukadditivzusammensetzung bereitzustellen.

Schließlich ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, unter Verwendung der Additivzusammensetzung erhaltene Kautschukmischungen und -produkte bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Kautschukadditivzusammensetzung, die mindestens ein Kautschukadditiv (a) enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß das mindestens eine Additiv (a) mit Beschichtungsmaterial (b) unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Kautschukadditive, die erfindungsgemäß in Form von Mikrokapseln bei der Kautschukherstellung verwendet werden können, umfassen insbesondere Vulkanisationschemikalien wie Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und Beschleunigeraktivatoren.

Geeignete Vulkanisationsmittel umfassen Schwefel in seinen verschiedenen allotropen Formen, Schwefelspender wie Dimorpholyl-disulfid (DTDM), 2-Morpholinodithiobenzothiazol (MBSS), Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), Caprolactamdisulfid, Dipentamethylenthiuramdisulfid und Peroxide.

Geeignete Vulkanisationsbeschleuniger umfassen Xanthogenate, Dithiocarbamate, Tetramethylthiuramdisulfid und andere Thiurame, Thiazole, Sulfenamide, insbesondere Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS), Benzothiazyl-2-tert.-butylsulfenamid (TBBS), Guanidine, Thioharnstoff-Derivate und Amin-Derivate.

Weitere geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind 2-Mercapto-benzothiazol (MBT), Zinksalz des 2-Mercaptobenzothiazols (ZMBT), Benzothiaziyl-2-sulfenmorpholid (MBS), Benzothiazyldicyclohexylsulfenamid (DCBS), Diphenylguanidin (DPG), Diorthotolylguanidin (DOTG), o-Tolylbiguanid (OTBG), Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM), Zink-N-dimethyl-dithiocarbamat (ZDMC), Zink-N-diethyl-dithiocarbamat (ZDEC), Zink-N-dibutyl-dithiocarbamat (ZDBC), Zink-N-ethylphenyl-dithiocarbamat (ZEBC), Zink-N-pentamethylen-dithiocarbamat (ZPMC), Ethylenthioharnstoff (ETU), Diethylthioharnstoff (DETU), Diphenylthioharnstoff (DPTU).

Die Beschleuniger werden meistens in Kombination mit Aktivatoren wie Zinkoxid, Antimonsulfid und Bleiglätte und Fettsäuren wie Stearinsäure eingesetzt.

Weitere Vulkanisationschemikalien, auf die die vorliegende Erfindung angewendet werden kann, sind Schwefelsilane wie Bis(triethoxysilyl-propyl-)tetrasulfan (Si 69, Handelsproduktbezeichnung der Firma Degussa).

Ein besonders bevorzugtes Additiv ist kristalliner Schwefel, wobei die Erfindung aber auch auf amorphen Schwefel anwendbar ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien zeichnen sich durch gute Verträglichkeit mit den Bestandteilen der Kautschukmischungen aus. Als Beschichtungsmaterial werden insbesondere Wachse, Paraffine, Polyethylen (PE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylalkohole (PVA) und Mischungen derselben verwendet, wobei Polyvinylalkohole wie Mowiol 8-88 (Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt), ein PVA auf Basis von Polyvinylacetat mit einem Restacetylgehalt, und Polyethylenwachse wie Vestowax A 616 (Handelsprodukt der Firm Hüls AG, Marl) besonders geeignet sind.

Ferner sind folgende Beschichtungsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln geeignet: Calciumkaseinat, Calciumpolypektat, Polyacrylsäure und Derivate, Polycarbonate, Polyethylenoxid, Polymethacrylatester, Polyorthoester, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und thermoplastische Polymere.

Weiter sind polymerisierbare flüssige Polyacrylatzusammensetzungen, die ein Katalysatorsystem aus Photoinitiator und thermischen Initiator enthalten können, polymerisierbare Mischungen aus Dihydropyridin, Tetrazol und einem löslichen ionischen Salz, Polyurethane, amorphe Polyester, die gegebenenfalls tertiäre Amingruppen enthalten, Mischungen aus Polyaminozusammensetzungen und Derivaten von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin mit Aldehyden, Mischungen aus Polyethylen und Polyvinylalkoholen, aminoplastische Harze aus Umsetzungen von Triaminotriazin mit Aldehyden und gegebenenfalls Polyaminoverbindungen, Amino-Aldehydharze, organische Siliconpolymere, Polyvinyl-Polyolefin-Copolymere, grenzflächenpolymerisierte Polymere mit funktionellen Methylengruppen, anionische polymere Tenside wie solche aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylonitril und Acrylamidsulphonsäure und/oder Sulphoalkylacrylat und Styrolharze geeignete Beschichtungsmaterialien.

Ebenso sind Thermoplaste wie thermoplastische Polyamidschmelzkleber wie Vestamelt 170 (EP = 122 °C) und Vestamelt 550 (EP = 132 °C) der Firma Hüls, Polyamidharze wie Reamide PAS 13 (EP = 115 bis 120 °C) der Firma Henkel, Versamid (EP = 125 bis 135 °C) der Firma Cray Valley Products, Wolfamid 111 (EP = 120 bis 130 °C) der Firma Viktor Wolf, Polyesterharze wie Dynapol 30 L850/L860 (EP = 120 °C) der Firma Dynamit Nobel als Beschichtungsmaterialien geeignet.

Den Beschichtungsmaterialien ist gemeinsam, daß sie im allgemeinen in dem Temperaturbereich schmelzen, der für die Kautschukvulkanisation von Bedeutung ist, d.h. zwischen etwa 100 und 35 260 °C. Bevorzugt schmelzen sie unterhalb von 150 °C und weisen

- 8 -

vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 140 °C, insbesondere von etwa 130 °C auf. Die Beschichtungsmaterialien sind dabei vor dem Schmelzen, vorzugsweise bis zu Temperaturen von 120 bis 140 °C, insbesondere bis etwa 130 °C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen unlöslich. Erst bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur, z.B. von 120 bis 140 °C, insbesondere etwa 130 °C, werden die Beschichtungsmaterialien in Kautschuk löslich.

10

Bedingt durch dieses Schmelz- bzw. Löslichkeitsverhalten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien, die die erfindungsgemäßen Kautschukadditive in Form von Mikrokapseln umhüllen, ähnelt das Verhalten der Kautschukadditivzusammensetzung im Kautschuk bzw. in Kautschukmischungen dem der Beschichtungsmaterialien selbst. Bezogen auf beispielsweise kristallinen, löslichen Schwefel als Additiv hat dies den Vorteil, daß kein Ausblühen/Ausschwefeln bei Temperaturen bis etwa 130 °C auftritt. Die durch das Beschichtungsmaterial gebildete Hülle der Mikrokapsel wirkt bei allen Temperaturen von Raumtemperatur bis 130 °C als physikalische Barriere und vermittelt der Kautschukmischung so bei Lagerung und allen Verarbeitungsschritten unterhalb dieser Temperatur Stabilität. Somit bleibt unter anderem die Oberflächenklebrigkeits-/haftfähigkeit erhalten.

25

Auch die Haltbarkeit der Additive selbst wird erhöht, wenn sie in Form der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in mikroverkapselter Form gelagert werden. So wird beispielsweise die Anfälligkeit von amorphem, unlöslichem Schwefel gegen Umwandlung in kristallinen Schwefel oder die Empfindlichkeit von CBS gegen Feuchtigkeit bei Lagerung in mikroverkapselter Form unterdrückt bzw. deutlich verringert.

Zusätzlich ermöglicht das Beschichtungsmaterial eine schnellere und bessere Dispersion der Partikel und führt so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Mischung. Da sich die Partikel

wie die entsprechenden Beschichtungsmaterialien verhalten, werden auch nachteilige Staubentwicklungen, wie sie zum Beispiel von Schwefel bekannt sind, vermieden. Dies führt ferner zu dem vorteilhaften Effekt, daß das Risiko von Staubexplosionen, die 5 ein großes Problem bei der Schwefelverarbeitung darstellen, deutlich gesenkt wird bzw. nicht mehr auftritt.

Die Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Kautschukadditivzusammensetzung weisen im Mittel (Gewichtsmittel) eine Größe von 1 bis 10 75 µm, vorzugsweise 3 bis 30 µm und insbesondere 5 bis 8 µm auf.

Die Mikrokapseln können das mindestens eine Additiv in flüssiger und/oder fester Form enthalten.

15 Die Mikrokapseln weisen insbesondere folgende Zusammensetzung auf:

- a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 70 bis 60 Gew.-% Additiv und
- 20 b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können auf verschiedene Art 25 und Weise hergestellt werden. Wesentlich bei dem Verfahren ist, daß vollständig umhülltes Additiv in Form von Mikrokapseln der oben beschriebenen Art und Größe erhalten wird.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kautschukadditivzusammensetzungen hergestellt, indem ein Gemisch, das mindestens ein Additiv, geschmolzenes Beschichtungsmaterial und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie Tenside oder Dispergiermittel enthält, in einem Kühlturn auf eine schnell rotierende Vorrichtung wie 30 einen Drehsteller fließen lassen wird und durch die hohe Flieh- 35 kraft nach außen wandert. Durch den größeren Durchmesser am Rand werden die Teilchen getrennt und die Bildung von Agglomeraten

- 10 -

vermieden. Nach dem Abschleudern vom Rand der rotierenden Vorrichtung fliegen die Teilchen nach außen einzeln weg und kühlen sich dabei ab, wodurch die Beschichtung erstarrt. Ein solches Verfahren lässt sich kontinuierlich betreiben und ist daher sehr
5 effizient.

Neben diesem Verfahren kommen aber erfindungsgemäß auch andere Verfahren in Betracht, bei denen ein Gemisch, das mindestens ein Additiv und Beschichtungsmaterial in flüssiger, gelöster, sus-
10 pendierter oder emulgierter Form enthält, zu Mikrokapseln einer Zusammensetzung und Größe wie oben beschrieben verarbeitet wird.

Somit kommen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln auch Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbettbeschichtung, Emulsions- bzw. Suspensionsverfahren und Ausfällung in Betracht.
15 Beispielsweise können sich Mikrokapseln auch durch Abkühlen und Absetzen lassen eines Gemisches, das mindestens ein Additiv und Beschichtungsmaterial enthält, in einem geeigneten Lösungsmittel bilden.

20 Beispielsweise kann Schwefel als Additiv bei erhöhten Temperaturen und Drücken, zum Beispiel bei etwa 130 °C und etwa 2,6 kPa (bar) in einem geeigneten Reaktor emulgiert werden und unter Zusatz von anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensi-
25 den mit geschmolzenem oder fein emulgierten Beschichtungsmate- rial umhüllt werden. Als anionische Tenside kommen bei- spielsweise Benzolsulfonate in Frage, insbesondere n-C₁₀- bis C₁₃- Alkylbenzolsulfonate in Form ihrer Natrium-, Calcium- oder Tetraethylammoniumsalze. Erfindungsgemäß geeignete weitere sind
30 beispielsweise Naphtalin- oder Phenolsulfonsäure-Kondensations- produkte. Diese sind als Handelsprodukte Tamol® N Marken bzw. Tamol® PP von der Firma BASF AG erhältlich. Als besonders ge- eignet hat sich Tamol® NN 9104 erwiesen.

- Das Beschichtungsmaterial kann zusammen mit dem Additiv in den Reaktor eingebracht werden. Es kann aber auch erst kurz vor Austrag zugemischt werden. Die Umhüllung kann sowohl in dem Reaktor erfolgen, indem die Lösungsmittel abgezogen werden,
5 wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung ausfällt, oder durch Sprührocknung des Gemisches. Falls die endgültige Beschichtung erst beim Sprührocknen erfolgt, kann das Beschichtungsmaterial auch erst in diesem Verfahrensschritt nach Austrag aus dem Reaktor zugesetzt werden.
- 10 Es ist somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, mehrschichtige Kapselhüllen zu erzeugen, indem die Beschichtungsschritte mehrmals hintereinander durchgeführt oder auch verschiedene bevorzugte Verfahren miteinander kombiniert werden.
- 15 Die so hergestellten erfindungsgemäßen Kautschukadditivzusammensetzungen können vorteilhaft bei der Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummiherstellung verwendet werden.
- 20 Das vorteilhafte Verhalten des Beschichtungsmaterials im Kautschuk führt wie oben beschrieben zu einer schnelleren und besseren Dispersion des Additivs und so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Kautschukmischung.
- 25 Die physikalische Barriere aus Beschichtungsmaterial stellt ferner sicher, daß beispielsweise unterhalb von etwa 130 °C ein Ausschwefeln vermieden wird, wenn Schwefel als mikroverkapseltes Additiv verwendet wird. Neben diesem nachteiligen Verhalten
30 werden aber auch weitere chemische Reaktionen von Schwefel oder anderen Additiven, die der Inhalt der erfindungsgemäßen Mikrokapseln sind, mit beliebigen anderen Bestandteilen der Kautschukmischung vermieden.
- 35 Insbesondere kann so das Problem der Anvulkanisation, die bei Temperaturen um etwa 110 °C durch Reaktion von Schwefel als

Vulkanisationsmittel und organischem Vulkanisationsbeschleuniger gestartet wird, vermieden werden.

- Somit ist es ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung,
- 5 daß durch die Einbindung von Vulkanisationsmitteln in bis 130 °C im Kautschuk beständige, d.h. undurchlässige, Mikrokapseln der Einsatz von teuren Verzögerern, die der Unterdrückung der Anvulkanisation dienen, vermieden wird. Insbesondere kann sich auf diese Weise auch eine Vereinfachung bei der Steuerung des Ver-
- 10 fahrens zur Herstellung von Gummiartikeln wie Reifen etc. ergeben. Die Freisetzung des eingekapselten Additivs erfolgt erst, wenn das Beschichtungsmaterial schmilzt und sich im Kautschuk auflöst.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen hergestellte Kautschuke, Kautschukmischungen oder Kautschukprodukte.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen
20 illustriert.

Beispiel 1

Mikroverkapselung von 2-Mercapto-benzothiazol (MBT) 25 im Drehtellerverfahren

Handelsübliches MBT-Pulver wurde zunächst in einer Prallmühle auf eine mittlere Teilchengröße von 5 µm vermahlen. Das erhaltene feine Pulver wurde im Gewichtsverhältnis 7 : 3 mit Polyethylenwachs mit einer Molmasse von etwa 1600 g/mol (Vestowax A 616, Handelsprodukt der Firma Hüls AG) mit einem Schmelzpunkt von etwa 125 °C zusammengeschmolzen und bei 135 °C auf einen Drehteller gegeben, der das Material in einem Kühlturn zerstäubte. Dabei wurden außer den gewünschten Mikrokapseln von etwa 5 µm
35 Durchmesser auch feinere Partikel von Polyethylenwachs erhalten,

- 13 -

die über einen Zyklon abgetrennt und dem Prozeß wieder zugeführt wurden.

5

Beispiel 2

Mikroverkapselung von Dibenzothiazyldisulfid (MBTS)
im Suspensionsverfahren

10 1,0 kg handelsübliches MBTS-Pulver der Firma Flexsys, Brüssel mit einer mittleren Teilchengröße von 5,3 µm wurden unter Zugabe von 0,05 kg eines Alkylbenzolsulfonats als Tensid (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG) und 2,0 kg Wasser in einem V4A-Rührkessel mit Ankerrührwerk unter Rühren auf 70°C erwärmt
15 und 1,0 kg einer auf 70°C erwärmten Lösung von 0,28 kg Polyethylenwachs mit einer Molmasse von etwa 1600 g/mol (Vestowax A 616, niedermolekulares Niederdruckpolyethylen der Firma Hüls AG, Schmelzpunkt 125 °C) in Cyclohexan zugesetzt. Alternativ zu Cyclohexan kann auch n-Heptan verwendet werden.

20

Die erhaltene Dispersion wurde unter intensivem Rühren auf 20 °C abgekühlt, wobei sich die erfundungsgemäßen Mikrokapseln um die individuellen Beschleunigerkristalle bildeten. Die Isolierung des Endprodukts erfolgte durch Sprühtrocknung in einem herkömmlichen Wirbelschicht-Trockner, wie er zum Beispiel von der Firma Glatt AG, D-79589 Binzen angeboten wird. Es wurden 1,24 kg mikroverkapselter Beschleuniger erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 93%. Der Beschleunigergehalt betrug 75,1 Gew.-%.

25

Beispiel 3

Beschleuniger und Vulkanisationsmittel, die nicht durch Fällungsverfahren in wäßriger Suspension hergestellt werden, können 35 vorteilhaft nach folgendem Verfahren in Mikrokapseln überführt werden.

Die durch geeignete Vermahlung, z.B. in Prallmühlen, gegebenenfalls unter Schutzgas wie Stickstoff, auf eine mittlere Korngröße von 5 µm vermahlenen Partikel wurden in einer gesättigten Lösung von PE-Wachs mit einem Schmelzpunkt von 125 °C in n-Heptan suspendiert und nach gründlichem Vermischen einer Sprüh-trocknung unterzogen, wobei sich die erfindungsgemäßen Mikrokapseln bildeten. Dieses Verfahren ist für alle Beschleuniger und Vulkanisationsmittel geeignet, die sich aufgrund ihrer polaren chemischen Struktur nicht oder nur minimal in n-Heptan lösen. Ebenfalls vorteilhaft kann mit Cyclohexan gearbeitet werden.

Beispiel 4

15

Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyvinylalkohol

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden 3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylbenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukts (Tamol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg Polyvinylalkohol (Mowiol 8-88, Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt) vorgelegt und durch Röhren mit dem eingebauten Anker-rührwerk homogenisiert. Dabei wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128 °C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Röhren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprüh-trockner zerstäubt, der im Umluftsystem mit auf 70 °C geheiztem Stickstoff betrieben wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank

- 15 -

die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60 °C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,37 kg, das entspricht 66 %. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 81 Gew.-%.

5

Beispiel 5

10 **Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyethylenwachs**

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden 3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylbenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma 15 Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfösäure-Kondensationsprodukts (Tanol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg eines Polyethylenwachses mit einer Molmasse von etwa 1600 g/mol (Vestowax A 616, niedermolekulares Niederdruckpolyethylen der Firma Hüls 20 AG) mit einem Schmelzpunkt von etwa 125 °C vorgelegt und durch Rühren mit dem eingebauten Ankerrührwerk homogenisiert. Dabei wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128 °C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck 25 von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Rühren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprühtrockner zerstäubt, der im Umlaufsystem mit auf 70 °C geheiztem Stickstoff betrieben 30 wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60 °C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,27 kg, das entspricht 63 %. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 82 Gew.-%.

35

Beispiel 6

Konfektionierung der mikroverkapselten Additive

- 5 Die nach irgendeinem der vorhergehenden Beispiele hergestellten Mikrokapseln wurden in einem nachgeschalteten Verfahrensschritt in einem Wirbelschichtreaktor (2,27 kg mikroverkapseltes Additiv) durch Aufsprühen von 0,227 kg einer niedrigschmelzenden, wachsartigen Substanz wie Pentaerythrit-tetra-stearat oder Mineralöl das zunächst erhaltene Pulver aus Mikrokapseln in 0,1 bis 10 mm große Perlen überführt. Diese enthielten praktisch keinen Staubanteil mehr, waren freifließend und somit automatisch verwägbar.
- 10
- 15 Bedingt durch den niedrigen Schmelzpunkt der wachsartigen Substanz, die die Perlen zusammenhält, wurden die Mikrokapseln beim nachfolgenden Einarbeiten in Kautschukmischungen in ihrer ursprünglichen Form wieder freigesetzt.

Patentansprüche

1. Kautschukadditivzusammensetzung, die mindestens ein Kautschukadditiv (a) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Additiv (a) mit Beschichtungsmaterial (b) unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv (a) ausgewählt ist aus Vulkanisationschemikalien, insbesondere Vulkanisationsmitteln, Vulkanisationsbeschleunigern und Beschleunigeraktivatoren.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv (a) Schwefel, insbesondere kristalliner Schwefel ist.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vulkanisationsbeschleuniger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Xanthogenaten, Dithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid und anderen Thiuramen, Thiazolen, Sulfenamiden, Guanidinen, Thioharnstoff-Derivaten und Amin-Derivaten.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial (b) in Kautschuk oder in Kautschukmischungen bis zu Temperaturen von 120 bis 140 °C, insbesondere bis etwa 130 °C, unlöslich ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial (b) bei Temperaturen oberhalb von 120 bis 140 °C, insbesondere oberhalb von 130 °C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen löslich ist oder schmilzt.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsen, Paraffinen, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyvinylalkoholen und Mischungen derselben.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln eine Größe von 1 bis 75 µm, bevorzugter 3 bis 30 µm und am meisten bevorzugt 5 bis 8 µm aufweisen.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in der Kapsel flüssig und/oder fest ist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 70 bis 60 Gew.-% Additiv und
 - b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial enthält.
11. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukadditivzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch, das mindestens ein Additiv und Beschichtungsmaterial in flüssiger gelöster, suspendierter oder emulgierter Form enthält, zu Mikrokapseln gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erstarrt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch auf eine rotierende Vorrichtung dosiert wird und während der Bewegung nach außen erstarrt und Mikrokapseln bildet.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in einem Wirbelbett, in einer Emulsion oder Suspension, durch Sprühtröcknung, durch Ausfällung oder durch Abkühlen und Absetzen Mikrokapseln bildet.
14. Verwendung der Kautschukadditivzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummiherstellung.
15. Kautschuk, Kautschukmischung oder Kautschukprodukt, der/die/das unter Verwendung einer Kautschukadditivzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 erzeugt worden sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K9/04 C08K9/08 C08K9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8630 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 86-194679 XP002092126 & JP 61 129039 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 17 June 1986 see abstract --- DATABASE WPI Section Ch, Week 7729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 77-51363Y XP002092127 & JP 52 069454 A (BRIDGESTONE TIRE KK) , 9 June 1977 see abstract --- -/--	1-15
X		1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 1999

Date of mailing of the international search report

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 98/07362**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 40 13 005 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 31 October 1991 see page 2, line 23-25; examples 1-6 -----	1-4,7-15
X	FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4 March 1988 see page 1, line 30, paragraph 14 - page 2, line 5; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4013005 A	31-10-1991	NONE	
FR 2603273 A	04-03-1988	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07362

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K9/04 C08K9/08 C08K9/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8630 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 86-194679 XP002092126 & JP 61 129039 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 17. Juni 1986 siehe Zusammenfassung ---	1-15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 77-51363Y XP002092127 & JP 52 069454 A (BRIDGESTONE TIRE KK) , 9. Juni 1977 siehe Zusammenfassung ---	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erländischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erländischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 1999

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07362

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 40 13 005 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 31. Oktober 1991 siehe Seite 2, Zeile 23-25; Beispiele 1-6 ----	1-4,7-15
X	FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4. März 1988 siehe Seite 1, Zeile 30, Absatz 14 - Seite 2, Zeile 5; Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07362

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4013005 A	31-10-1991	KEINE	
FR 2603273 A	04-03-1988	KEINE	